

レジスト塗布工程における スキャン塗布・減圧乾燥技術の開発

吉岡 和敏^{*1}、竹下 和弘^{*1}、北野 高広^{*1}、河田 敦^{*2}、鏡 裕幸^{*3}、
宮川 隆二^{*4}、森川 晃次^{*5}

^{*1}東京エレクトロン九州(株)、^{*2}日本ゼオン(株)、^{*3}くまもとテクノポリス財団、
^{*4}県工業技術センター、^{*5}熊本大学工学部

はじめに

半導体産業は年間15%の高い成長率を維持しており、日本経済を牽引する大きな産業の一つとなっている。今後日本は高度情報化社会と言う新たな次元へ移ろうとしているが、この社会を実現する為にも半導体産業の成長を維持して行く事が望まれている。今までの半導体産業発展の背景には新技術への弛まない挑戦が寄与してきたが、今後の半導体デバイスの開発においてその技術課題はこれまで以上に困難である事が予想されている。

特に100nm以下の技術開発には極めて難しい課題があり、それを克服する手段が明確でない場合があるにも関わらず、International Technology Roadmap for Semiconductors 2000 (ITRS2000)ではDRAM 1/2 Pitchにおいて100nmを2003年には実現するように求めている(表1参照)。

半導体リソグラフィーの分野においても100nm以下を得る為の露光技術としてはArF(波長193nm)、F2(波長157nm) EUVL(Extreme Ultra Violet lithography、波長13nm)等が上げられるが、これらの露光技術に共通して言える課題は、マスク製造技術の更なる向上である。同じくITRS2000ではMask minimum image sizeにおいて2001年には360nm、2002年には320nm、2003年には280nmを求めているが、それら全ての製造技術は現在のところ、解決法究明中となっている(表2参照)。

以上の状況を踏まえ、熊本県地域結集型共同研究事業において我々レジストグループとしては次世代の半導体デバイスに用いられるマスク製造技術確立の中で、100nm以下のマスク製造に関する基礎研究を行い、マスク基板に対するレジスト塗布/現像装置の開発とプロセスの最適化を目指す事とした。

表2. マスクへの要求 (ITRS2000より抜粋)

YEAR	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
TECHNOLOGY NODE	180nm		130nm			90nm	
Wafer minimum half pitch (nm)	180	150	130	115	100	90	80
Wafer minimum isolated line (nm)	140	105	90	80	70	60	55
Wafer minimum contact hole (nm)	200	180	150	130	115	100	90
Wafer overlay (nm, mean + 3σ)	65	52	45	40	35	31	28
Magnification	4	4	4	4	4	4	4
Mask minimum image size (nm)	560	420	360	320	280	240	220
Mask OPC feature image size (nm)	360	300	260	230	200	180	160
Image Placement (nm, multi-point)	39	31	27	24	21	19	17

解決法究明中 既知の解決法無し

半導体製造の露光工程で使用されるマスクは、従来スピン塗布によってレジスト膜を形成し、露光及び電子描画後現像することで製造されている。スピン塗布法は、シリコンウエハーで発展してきた塗布方法であるため、角型基板へ応用させるとそれまで見られなかった問題、基板の角での膜厚異常やマスク側面部の汚染、プリベーク温度での線幅の不均一性を引き起こしていた。線幅の微細化が加速的になってきた今日では、こうした問題がクリティカルな問題となり始めている。

この問題を打破する為に東京エレクトロン(株)で提案、開発されたスキャン塗布法を利用してレジスト膜を成膜することを試みる。

スピン塗布の限界

スピン塗布では基板中央にレジストを滴下し、回転による遠心力で液を押し広げ成膜する。回転の中心から半径 r_0 に滴下された液は

$$p(t) = \frac{r_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{i\phi t} \quad (1)$$

で近似される軌跡 $p(t)$ を経て押し広げられる。ここで ω は角速度、 ϕ は液のすべり角速度、 i は虚数である。これを模式図としてあらわすと、図1のように示すことができる。

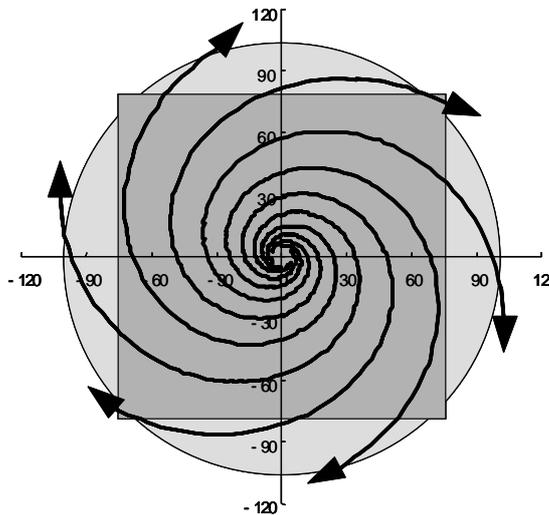


図1 滴下した液の軌跡

薬液は遠心力によって振りきられるので、再び基板に戻って来ることはない(図2参照)。この部分は丸型基板なら描かれる軌跡であるところが角型基板になって描くことが出来なくなった領域、即ち塗布不可能領域ということになる。基板の辺に対して接線の関係にある軌跡(図3参照)が、まさしく角型基板における膜厚異常の形状と同じである。

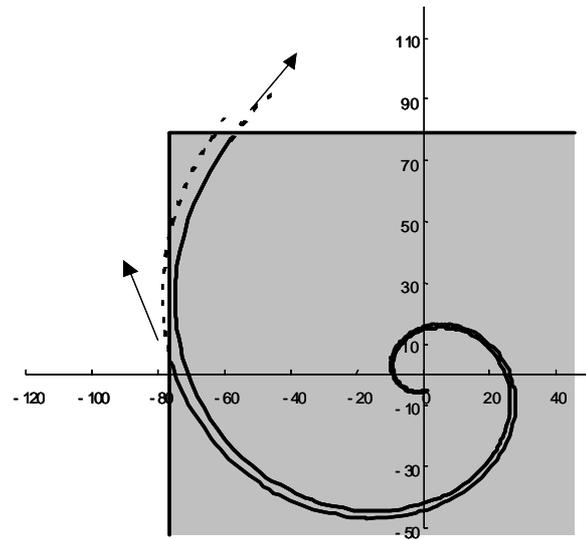


図2 液の振りきり方向

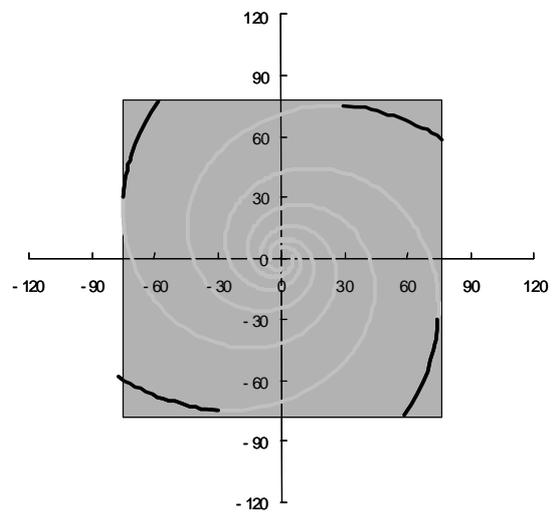


図3 基板の塗布不可能領域

角型基板について考察をしてみると、ある軌跡は一度基板の外に出てから、再び基板上を通る線がある。実際には一度基板から出た

液が基板の回転による遠心力によって振り切られる時、基板の側面を汚染する。それは、軌跡の方向に振りきられ基板から飛び出るよ

りも、基板の辺、若しくは側面を伝って流れた方がエネルギー的に容易だからである。この辺や側面を流れてきた液のうち、辺を流れて来て角の塗布不可能領域の辺を流れてきた液は、遠心力によってそのエリアに流れ込む。この効果によって実際には塗布不可能領域にも膜は形成されるが非常に薄く、みだれた膜にしかならない。

この塗布不可能領域を小さくすることは理論的には可能である。図1の軌跡があまり渦を巻かなくなるように、即ち、基板を高速で回す事によって試みることができる。しかし、高回転化することは非常に困難である。6インチ基板は約320gもの重さを有しているため、あまり回転数を上げられないということに直面する。また、高回転時に特有のいわゆる風きりという現象も発生する為に、結果的には高回転にしてもきれいな膜を作ることは期待しにくい。

スピン塗布した基板をプリベークする際にも注意が必要である。プリベークをする前の基板には残留シンナーを数%含んでいる。プリベークをするときシンナーを揮発させるのであるが、熱容量の大きいマスク基板では基板表面に温度ムラを生じ易い。線幅はプリベーク温度の均一性と深く関係があるため、温度に分布を生じるといことは線幅のばらつきを生むことになる。

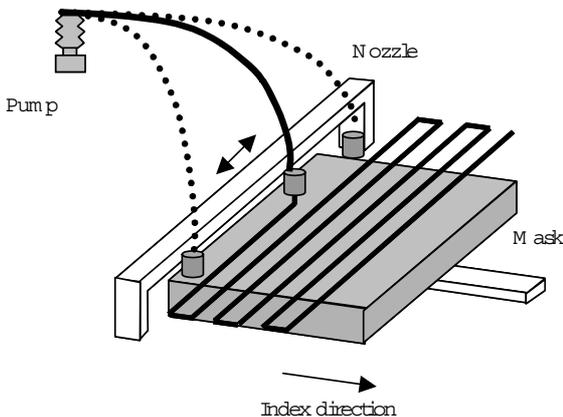


図4. スキャン塗布の概略図

スキャン塗布法の利点

スキャン塗布法はスピン塗布法と違い、基

板を回転しないで塗布する方法である。図4に示すようにスキャン塗布法とは薬液を吐出する穴径が $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の極細ノズルを等速に往復運動させ、それに直行する方向で基板をある一定の送りピッチでインデックスする。このようにして基板上に液膜を形成する方法である。その為、角型基板ではうまく塗布することのできない塗布不可能領域まで均一に塗布することができる。さらに、図5のようにノズルと基板の間には基板の側面を汚さない為にシャッターと呼ばれる物を取りつけてある。こうすることで基板の端に余分な液を滴下せず、非回転の為遠心力が働かないので側面への液の回りこみもない。そのため、スピン塗布で問題になっていた角の膜厚異常と側面の汚染という問題を解決できると考えられる。

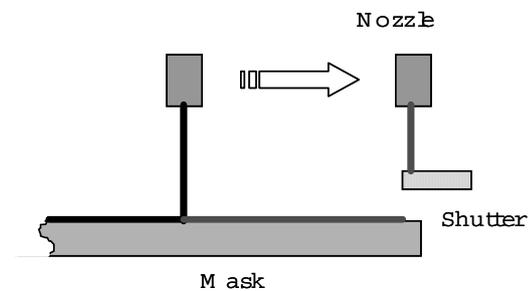


図5 シャッターの概略図

スキャン塗布で塗布した膜は、液膜を形成しただけであるので全く乾燥していない。そのため別途膜を乾燥させる工程が必要である。その時従来のように回転による乾燥はこの塗布方法では選択できない。また、オープンによる加熱乾燥をすると、シンナーの揮発が急激に起きることから、液膜厚さに分布を生み出しきれいに乾燥することは出来ない。そこで、乾燥方法として減圧乾燥を行う。図6に減圧乾燥のチャンバーの概略図を示す。減圧乾燥する時、急激に減圧させると液が突沸状態になり膜を乱してしまう。その為圧力をコントロールしながら減圧することができる特殊なバルブが設けられている。またシンナー揮発時の基板温度変化を最小限に抑えるように、基板は温調プレートを掘り込んだ中で処理される。減圧乾燥の利点として、常温付近で短時間に、さらに均一に乾燥することができるということが挙げられる。乾燥後のレジスト膜にはほとんど残留シンナーはないので、

プリベーク時に問題になっていた揮発及び温度の分布は少なく、均一に行うことができると予想される。

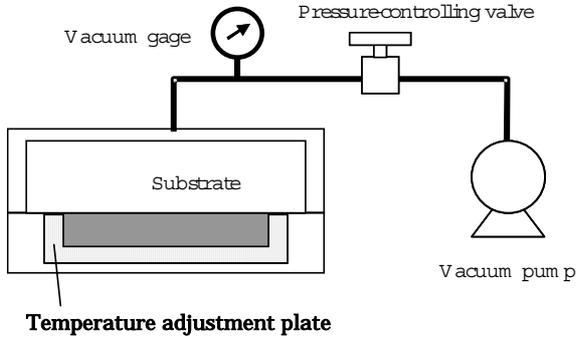


図6 減圧乾燥チャンバーの概略図

成12年度に試作機を完成させた(図7参照)。本装置の構成は塗布前に基板温度を一定にする為の基板温調ユニット、スキャン塗布ユニットと減圧乾燥ユニット、減圧乾燥後にレジスト膜中に残留するシンナーを揮発させる為のベークユニット、ベーク後の基板を冷却させる為のクーリングユニットからなる。

スキャン塗布での膜厚均一性確保への課題

スキャン塗布ではレジスト膜を形成する工程を塗布と減圧乾燥の2つに分けた。塗布工程においては基板上に均一にレジスト液を落としていくことが重要であり、レジスト吐出の安定性、ノズル走査スピードの均一化、基板インデックス距離の再現性に重点を置く事が重要である。減圧乾燥工程においては基板全面からシンナーを揮発させる事が重要であるが、その具体的手法については未だ知られておらず、課題が多く残されている。

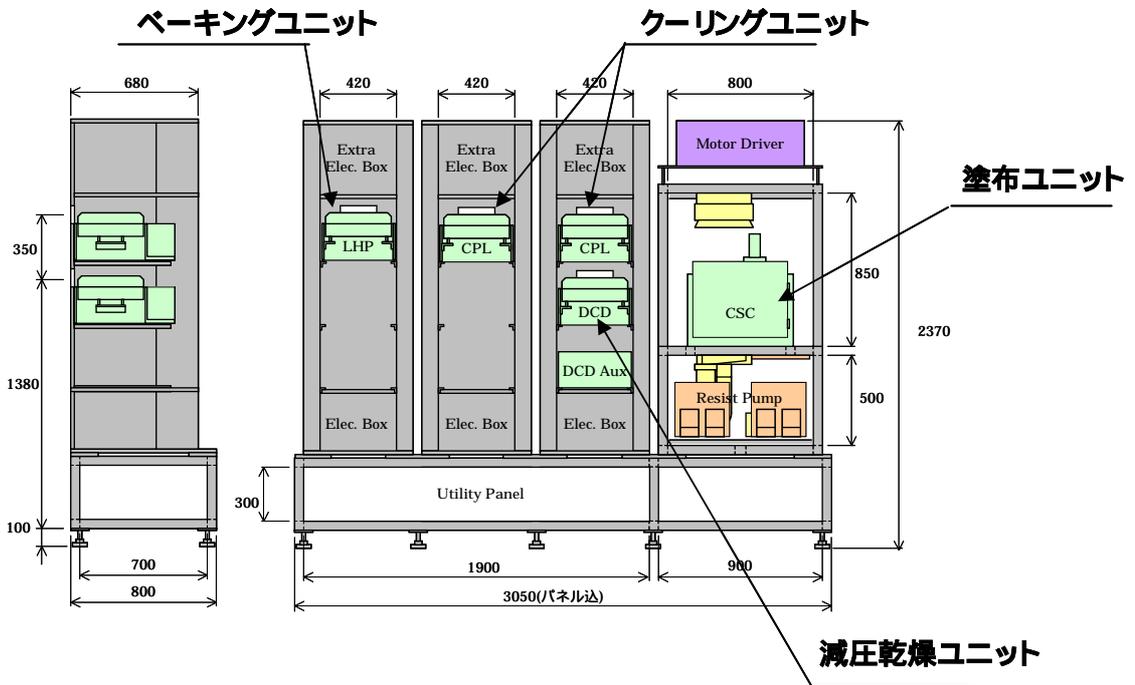


図7. スキャン塗布試作機

スキャン塗布装置の試作

スキャン塗布方法の効果確認を行う為、平

この為、減圧乾燥時に起こるレジスト膜の変化をシミュレーションし、その課題点を抽出することとした。

シミュレーションの意義

これまでレジスト膜はスピン塗布で形成されている。塗布膜厚は、温度条件、レジスト粘度などのパラメータにより変動することが実験的に見出され、それらパラメータと膜厚均一性の関係が明らかにされてきた。しかし、スキャン塗布、減圧乾燥の技術では各種パラメータと膜厚均一性との関係は明らかにされておらず、膜厚の最適化のために行うべき実験は多く残されている。

最適な条件を求めるためには、多くの実験を繰り返し、その中から探し出す方法が一般的に用いられるが、このような方法の難点は、例えば用いるレジストの種類や減圧乾燥装置の形状などを変えた場合にはまた一から最適な条件を探さなければならなくなり、一般性がないという点である。この点を長期的な視点で考えたときは、工程を複雑にし、プロセス条件を決定し難くする恐れがある。

そこで、工程の一つひとつの素過程を明らかにし、工程全体での機構をしっかりと把握することが工程の一般性のある理解には必須であり、この理解により条件の最適化も容易になる。上記のことを換言すれば、工程の一つひとつの素過程を数理的にモデル化し、工程の各過程を支配する方程式を書き下し、それらを解いて各物理量の動力学を把握することで工程の一般的な理解につながると言える。

支配方程式には非線形のもが含まれるため、これを解くには数値シミュレーションに頼らざるを得ない。これがシミュレーションの意義と言える。

減圧乾燥過程のモデルについて

1) はじめに

高分子溶液を基板上に塗布し、溶媒成分のみを揮発させ、最終的に高分子の薄膜を形成させるプロセスは、半導体微細加工工程のレジスト塗布を始めとして、様々な分野で使用されている。この時、塗布後の薄膜の膜厚は、できるだけ均一なものが要求されるが、通常、乾燥後に形成される高分子薄膜の膜厚は均一ではなく、特に膜の端の部分の形状には、基板の性能や乾燥の手法によらず、共通の性質があることが知られている。即ち、膜の端の部分が極端に隆起し、そのすぐ内側が大きくくぼみ、そこから内側に行くに従って平均的な膜厚に回復する。図8にレジスト溶液をス

キャン塗布方法¹⁾で塗布した後、減圧乾燥方法¹⁾により乾燥させた後のレジスト膜の膜厚分布を示す。

均一な厚さの膜を得るためには、このような端の部分の大きい凹凸をできるだけ取り除かなければならない。そのためにはまず、このような大きい凹凸が形成される要因、即ち形成のメカニズムを明らかにする為に、減圧乾燥過程を想定したモデルを設定し、このモデルを用いて数値計算した結果を検討した。

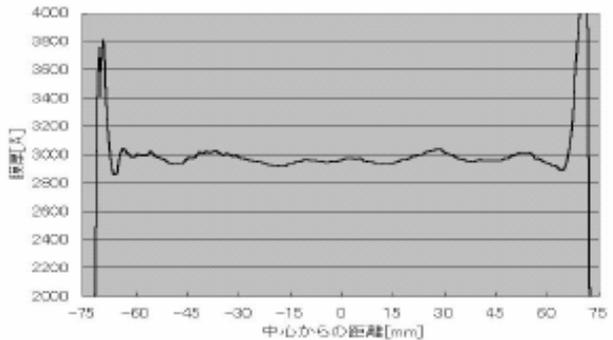


図 8

2) モデルの概要

2-1) 蒸発モデル

減圧下では、気体分子の拡散速度が大きいため、液表面でのみ蒸発が起これると考えて良い。このときの蒸発速度 G は、次式で与えられている²⁾。

$$G = KP \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \dots (1)$$

ここで、 P は蒸気圧、 M は分子量、 R は気体乗数、 T は温度である。また K は理論蒸発速度に対する補正係数であり、通常 $K < 1$ であるが³⁾、ここではこの補正を考えず $K=1$ とする。

また、溶液の蒸気圧低下は溶剤の蒸気圧を P 、溶媒のみの時の蒸気圧を P_0 とした時

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n}{n_0} \dots (2)$$

と表される。ここで n, n_0 はそれぞれ溶質、溶媒のモル数である。溶液の濃度 C は簡単のため

$$C \propto \frac{n}{n + n_0} \dots (3)$$

とおけるとすると、

$$C = a \left(1 - \frac{n_0}{n + n_0} \right) \dots (4)$$

とおける。a は定数である。(2) (4) より以下の式が成り立つ。

$$P = P_0 \left(1 - \frac{1}{a} C \right) \dots (5)$$

(1) (5) より

$$G = \gamma (1 - \beta C) \dots (6)$$

(但し、 $\gamma = K \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P_0$ 、 $\beta = \frac{1}{a}$ である。)

が導かれる。

この蒸発モデルは、蒸発が進行すると時間あたりの濃度の増大分が大きくなるという特徴を持っている。

2 - 2) 液膜内での輸送

平坦な基板に塗布された高分子溶液は、蒸発により液体として存在する分子の量を減らしながら薄くなって行く。この過程は、1) 蒸発により、まずは表面部分の液体の分子の量が減少し、この減少部分を補おうと、拡散により他の部分から液体分子が補充される過程と、2) 表面張力 (或いは液体分子の凝集力) により、蒸発分だけ体積が減る収縮過程、に分けて考える事が可能である。このうち後者の表面張力の効果は、今考えようとしている平坦な基板の上の液膜に関しては、膜を一樣に押し下げる効果のみと考えてよく、液膜内の溶剤、溶質の運動には本質的な影響を及ぼさないと考えてよい。そこで、本研究では、この表面張力の影響を無視して考える。

基板の上の薄い液膜を想定していることから対流は無く、減圧雰囲気下のため沸騰は生じず液膜表面のみから気化すると仮定する。また、液体分子は、一樣な分布になるため、拡散方程式に従って輸送されるとする。溶質 (高分子) も、拡散方程式に従って拡散するとする。

2 - 3) 計算方法

空間は2次元とし、液膜の形状を指定し、液膜の表面のみ蒸発が起こるとした。初期条件として、液膜内の溶液の液体分子の数は一

様とし、溶質の数密度も上表面を除いて一定とした。上表面 (0.025 mm 厚) の溶質の数密度は、10% の一様乱数を振りばらつかせた。(6) 式の γ 値、及び溶質、溶液の拡散係数を実験結果等を参考に色々変えて調べた。

3. 数値計算結果

単位体積あたりの溶媒の量が一定値以下になったら、十分乾燥したとみなし、それ以上溶質の移動が起こらないものとして計算を終了した。典型的な端の部分のレジスト (溶質) 分子数の時間変化の例を図9に示す。横軸に膜の端からの距離、縦軸に膜中の0.025 mmあたりのレジスト (溶質) 分子数をとり、時間毎の変化を示してある。これを見ると、実験で観察される上述のレジスト膜の端の部分の形状の特徴がうまく再現できていることが分かる。特に端の隆起の高さ、その内側の窪みの深さ、更に内側で窪みが平均的膜厚に回復するまでの端からの長さ (幅) の3点に注目してみると、時間の経過と共に、それぞれが大きくなっていく事が分かる。

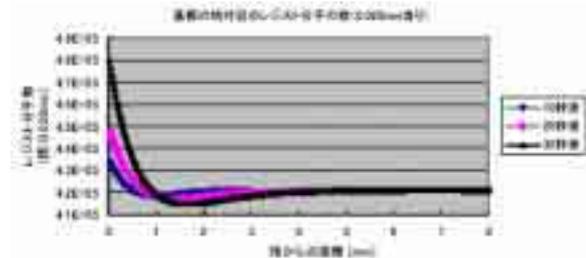


図9

図10に、レジスト膜の端の部分の形状の、塗布膜厚依存性を示す。この結果で特徴的なことは、蒸発速度を小さくして行くにつれ、端の隆起の高さと窪みの深さは小さくなるが、凹部の幅は増大することと、局所的に見れば膜の平坦さが増すことである。幅が増大するのは、乾燥するまでの時間が長い為、溶液の拡散の影響がより内部にまで及んだ為であり、局所的に平坦になるのは、このモデルの場合、蒸発により濃度分布が非一樣になる効果より、拡散により濃度が一樣になる効果の方が大きい為である。この計算結果は、減圧乾燥の場合と比べた自然乾燥の場合の実験結果 (凹部の幅は小さくなり、局所的に見れば膜は平坦になる) と定性的に一致している。

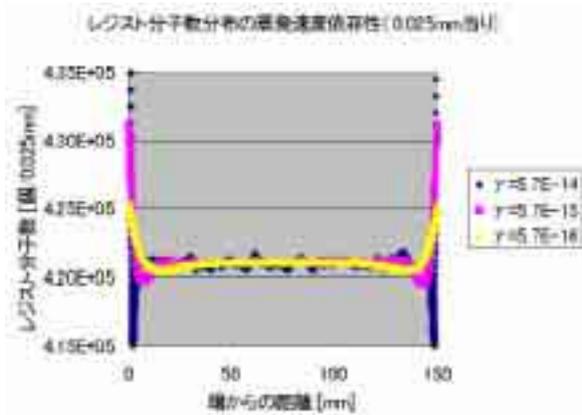


図 1 0

図 1 1 に、端の部分の形状の塗布膜厚依存性の結果を示す。これを見ると、塗布膜厚が厚いほど、中央付近に比べて端の部分の隆起の割合が大きくなる事が分かる。これは、乾燥までの時間の違いで説明できる。

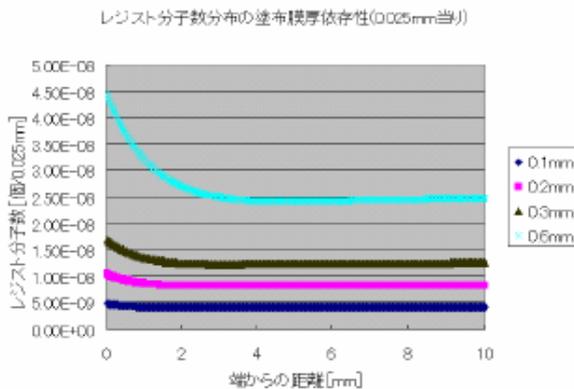


図 1 1

図 1 2 に、溶質の拡散係数依存性のグラフを示す。溶質の拡散の大きさに比べ、溶質の拡散係数が小さいほど、端の隆起、窪みとも大きくなる事が分かる。

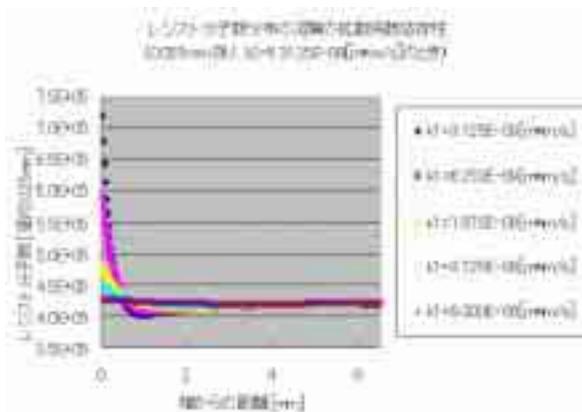


図 1 2

図 1 3 に、溶液の拡散係数の依存性のグラフを示す。溶質の拡散係数の大きさに比べ、

溶液のそれが小さいほど、端の隆起、窪みともに大きくなる事が分かる。これらより、端の凹凸をなるべく小さくしたければ、2つの拡散係数の差をなるべく小さくすればよい事が分かる。

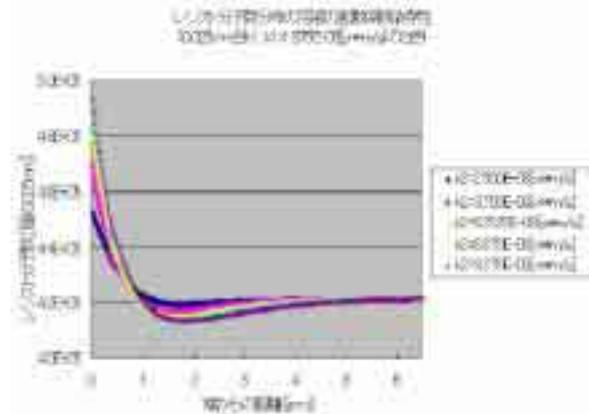


図 1 3

図 1 4 に塗布液膜長さ（基板面方向）依存性のグラフを示す。これを見ると、端の形状は液膜長さに依存しない事が分かる。

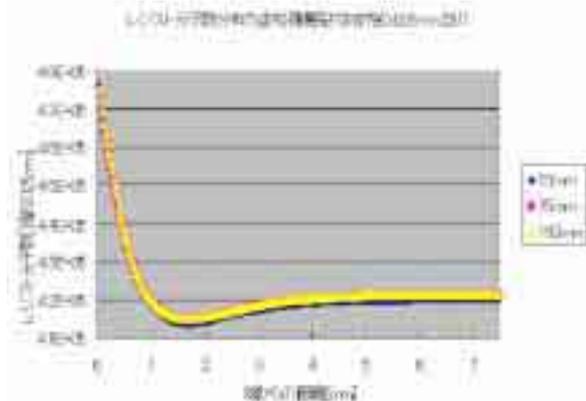


図 1 4

4 . モデルの考察

これまで述べてきたモデルにより、基板上的高分子液膜の乾燥後の膜の端の部分に観察される特異な形状を再現する事が出来た。これにより、その様な形状ができる機構についても明らかとなった。しかし、実際の液膜が $1 \mu\text{m}$ であるのに対し、このモデルでは $1 \times 10^4 \text{mm}$ と大きくかけ離れている。これは、上述のモデルを簡素化するため、溶液、溶質の拡散係数は一定としていた。しかし、溶液の濃度が変われば、当然粘性も変化し拡散係数も変化すると考えられる。より正確には、拡散係数が濃度に依存して変化するモデルを考える必要がある。

5 . 成果のまとめ

地域結集型でレジスト塗布工程におけるスキャン塗布・減圧乾燥技術の開発を行い、スキャン型成膜装置の試験機の完成した膜端面の特異形状に関するモデルを構築し、膜厚変化が生じる過程を明らかにした

に関しては、今までの手法（スピン塗布法）で課題となっていた基板側面の汚れ、基板角の塗布不足を解消する事が出来たが、膜端面に特異な膜厚変化を生じる事が明らかとなった。しかし、 において、その特異な膜厚変化が生じる過程をモデルの構築を行い、定性的ではあるものの説明できた。更に特異な膜厚変化を解消する手段として、溶剤と溶質の拡散係数の差が小さい物を選ぶ必要があることを示唆できた。

今後はこれらの知見を活かし、更なる技術向上を進めていきたい。

< 参考文献 >

- 1) S.Ito, T.Ema, T.Kitano, K.Sho, Y.Esaki, M.Morikawa K.Takeshita, M.Akiomoto and K.Okumura
Jpn.J.Appl.Phys.,39,6972(2000)
- 2) Langmuir,I., *Phys. Rev.*,2,329(1913)
- 3) Hickman,K.C.D. and D.J.Trevoy,
Ind.Eng.Chem.,44,1882(1952)